UEBER

α-NAPHTOL-DI- UND TRI-SULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

RICHARD SCHULTZE

AUS BERLIN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

Seinen theuren Eltern

in

dankbarer Liebe

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0195

L. Schäffer[1]) stellte zuerst die Monosulfonsäuren des α- und β-Naphtol's durch Behandeln der Naphtole mit dem doppelten Gewicht englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Naphtol's dar.

Darauf führten Ad. Claus[2]) und H. Oehler die Darstellung der α-Naphtolmonosulfonsäure bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Mengenverhältnissen aus; erhielten aber dabei besonders beim Erhitzen auf höhere Temperaturen als Nebenprodukt eine α-Naphtoldisulfonsäure. Eine α-Naphtoltrisulfonsäure ist von Lauterbach[3]) beschrieben worden: Er erhielt dieselbe durch Eintragen von α-Naphtol in rauchende Schwefelsäure.

Von Naphtoldisulfonsäuren wurden zuerst von P. Griess[4]) zwei des β-Naphtol's auf folgende Weise dargestellt: β-Naphtol wird mit der zwei- bis dreifachen Menge gewöhnlicher starker, oder besser rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 100—110° C. so lange behandelt, bis sich in der entstandenen braunen Lösung kein unverändertes β-Naphtol mehr nachweisen lässt. Eine Aenderung in der Darstellungsweise gab H. Fasolt[5]) an: Die fast vollständige Ueberführung des β-Naphtol's in seine beiden Disulfonsäuren geht schon bei einer Temperatur von 85—90° C. vor sich, sofern

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 152, p. 295 und 296.
[2]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 15, p. 312.
[3]) Ebendaselbst 14, p. 2028.
[4]) Ebendaselbst 13, p. 1956.
[5]) H. Fasolt, Inaugural-Dissertation Freiburg i. B. 1882.

man nur genügend starke Schwefelsäure anwendet: Es bildet sich sogar bei dieser Temperatur und bei Anwendung von krystallisirter Schwefelsäure ein Gemisch von Di- und Trisulfonsäuren.

Wird α-Naphtol mit englischer Schwefelsäure auf dem Oelbade auf eine Temperatur von 180 oder 130° C. erhitzt, so tritt eine energische Reaktion ein; gleichzeitig jedoch scheidet sich Kohle unter Entwickelung von schwefliger Säure ab: ein Zeichen der Bildung aber auch der gleichzeitigen Zersetzung der α-Naphtolpolysulfonsäuren. Es erschien daher geboten, ein stärkeres Sulfonirungsmittel bei niedrigeren Temperaturen auf α-Naphtol einwirken zu lassen, und es ergab die Anwendung von rauchender Schwefelsäure bei der Temperatur des kochenden Wasserbades die besten Resultate.

Bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α-Naphtol erhielt ich ein Gemisch von α-Naphtol-di- und tri-sulfonsäure. Das Verfahren der Gewinnung derselben ist folgendes:

Ein Theil α-Naphtol wird in kleinen Mengen nach und nach in fünf Theile rauchende Schwefelsäure eingetragen und der Kolben nach jedesmaligem Hinzufügen des α-Naphtol's bis zur vollständigen Lösung desselben geschüttelt. Die Lösung erscheint anfangs rothbraun; nach Hinzufügen von mehr α-Naphtol geht aber die Farbe bald in eine dunkelgrüne über. Während der Einwirkung tritt Erwärmung ein, welche jedoch die Temperatur von 100° C. nicht erreicht. Ist alles α-Naphtol in die rauchende Schwefelsäure eingetragen, so erstarrt die ganze Masse zu einem festen grünbraunen Brei, in welchem deutlich Körner von noch unverändertem Naphtol zu erkennen sind. Die Masse wird daher noch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sie sich zu einem dunkelgrünen Oele löst. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in einer geräumigen Schale mit etwa der vier-

fachen Quantität Wasser versetzt: Dabei muss jedoch, namentlich im Anfang zur Vermeidung tieferer Zersetzung die Temperatur der Flüssigkeit durch Abkühlen möglichst niedrig gehalten werden; aber trotzdem ist bei jeder Ausführung dieses Versuches eine mässige Entwickelung von schwefliger Säure nicht zu vermeiden.

Das Gemisch von α-Naphtol-di- und tri-sulfonsäure und Schwefelsäure wird unter Erhitzen zum Kochen mit Bleiglätte bis zur möglichst vollständigen Abstumpfung der freien Schwefelsäure behandelt, und bei diesem Neutralisiren ist es vortheilhaft, die verdampfende Menge Wasser stets durch Hinzufügen von kochendem Wasser zu ersetzen, da die Neutralisation bedeutend leichter vor sich geht, wenn die die Säure enthaltende Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade verdünnt ist. Nachdem sich das gebildete Bleisulfat zu Boden gesetzt hat, hebt man die nur noch wenig Schwefelsäure enthaltende Lösung der α-Naphtol-di- und tri-sulfonsäure ab und neutralisirt sie vollständig mit Bleicarbonat, wobei die dunkelgrüne Farbe der Lösung unter eventueller Abscheidung von noch etwas Bleisulfat und Bildung von α-Naphtol-di- und tri-sulfonsaurem Blei in rothbraun übergeht. Nachdem das Gemisch dieser beiden sulfonsauren Salze, welche in kochendem Wasser löslich sind, durch Abfiltriren vom Bleisulfat getrennt sind, werden die Lösungen des α-Naphtol-di- und tri-sulfonsauren Blei's mit Schwefelwasserstoff unter weiterer Entfärbung zersetzt.

Die so erhaltene Lösung der α-Naphtol-di- und tri-sulfonsäure hat eine hellgelbe Farbe: Die reinen Säuren können aus der Lösung aber nicht erhalten werden, da bei längerem Erhitzen, sowie auch schon beim allmähligen Verdunsten über Schwefelsäure eine Zersetzung in α-Naphtolmonosulfonsäure und freie Schwefelsäure eintritt. Wird die Lösung der Säuren in Wasser längere Zeit am Tageslicht stehen gelassen, so färbt sich die

Flüssigkeit dunkler und zeigt nach genügend langer Zeit eine tief schwarze Farbe.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit der freien Säuren, und um dieselben von einander zu trennen und näher zu charakterisiren, wurden einige ihrer Salze dargestellt und dieselben eingehenden Untersuchungen unterworfen.

Trennung der α-Naphtoldisulfonsäure von der α-Naphtoltrisulfonsäure.

Eine Trennung der beiden Säuren lässt sich am bequemsten mit Hülfe der Kalisalze erzielen. Das Gemisch beider Säuren, welches durch Behandeln des α-Naphtol's mit rauchender Schwefelsäure, Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade, Neutralisiren mit Bleiglätte und Bleicarbonat und Ausfällen des Blei's mittelst Schwefelwasserstoff erhalten ist, wird, nachdem der von der Flüssigkeit absorbirte Schwefelwasserstoff durch Erwärmen über dem Wasserbade vertrieben ist, mit Kalihydrat oder mit Kaliumcarbonat möglichst genau unter Erhitzen auf dem Wasserbade neutralisirt. Dadurch sind die neutralen Kalisalze der α-Naphtol-di- und tri-sulfonsäure gebildet worden.

Da das α-naphtoltrisulfonsaure Kalium in Wasser leichter löslich ist, als das disulfonsaure Salz, so ist man auf Grund dieser Thatsache leicht im Stande, beide Säuren von einander zu trennen. Die Lösung des α-naphtol-di- und tri-sulfonsauren Kalium's wird so weit eingedampft, bis sich ein Niederschlag zu bilden anfängt. Man lässt erkalten und saugt mittelst eines Saugapparates den erhaltenen Niederschlag von der darüberstehenden Flüssigkeit ab. Der Niederschlag wird mit einigen Tropfen kalten Wassers ausgewaschen, um ihn von dem anhaftenden α-naphtoltrisulfonsaurem Kalium zu befreien, und

getrocknet. Man hat auf diese Weise das α-naphtoldisulfonsaure Kalium rein erhalten, wie die weiter unten folgenden Analysen dieses Salzes beweisen.

Das beim Absaugen des α-naphtoldisulfonsauren Kalium's erhaltene Filtrat wird weiter eingedampft, bis sich ein grösserer Niederschlag gebildet hat. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag in gleicher Weise, wie oben beschrieben ist, ab und dampft das Filtrat bis zur völligen Trockne ein. Man erhält so das α-naphtoltrisulfonsaure Kalium völlig frei von dem disulfonsauren Salz. Der abgesaugte zweite Niederschlag besteht aus einem Gemisch von α-naphtoldi- und trisulfonsaurem Kalium.

Die α-naphtoldisulfonsauren Salze.

Basisches α-naphtoldisulfonsaures Blei $C_{10}H_5\overset{(SO_3)_2Pb}{O^{Pb}_{2}}$.

In die nach oben beschriebener Methode dargestellte Lösung der α-Naphtol-di- und tri-sulfonsäure wird Bleiglätte im Ueberschuss eingetragen und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich keine Bleiglätte mehr löst. Ist die Lösung stark verdünnt, so ist es nicht nöthig, um den letzten Theil der Säure zu neutralisiren, Bleicarbonat hinzuzufügen. Ist dagegen die Lösung zu concentrirt, so lösen die letzten Reste der Sulfonsäuren die Bleiglätte nicht auf. Um diese noch zu gewinnen, fügt man so lange Bleicarbonat hinzu, bis die Entwickelung der frei gewordenen Kohlensäure nachlässt.

Das gebildete Salz ist basisches α-naphtoldisulfonsaures Blei. Es befindet sich theilweise in Lösung, theilweise scheidet es sich als weisses nicht krystallisirbares Pulver aus. Ist die Lösung von dem Rückstand abfiltrirt, so wird letzterer mit kochendem Wasser übergossen und so lange über freiem Feuer gekocht, bis die dadurch entstandene Lösung des basisch α-naphtoldisulfonsauren Blei's gesättigt ist. Dieses Verfahren wiederholt man so lange, bis alles basisch α-naphtoldisulfonsaure Blei gelöst ist. Die Lösung wird dann zum grössten Theil verdampft und der dabei gebildete Niederschlag abgesaugt.

Das Salz ist von weisser Farbe, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Bleibestimmung.

Das Bleisalz wird in Wasser, welches mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert ist, gelöst, in die Lösung Schwefelwasserstoffgas geleitet und das getrocknete Bleisulfid mit Schwefel im Wasserstoffstrom geglüht.

1) 0,6930 Grm. Substanz gaben 0,4000 Grm. PbS,
2) 1,0795 Grm. Substanz gaben 0,6255 Grm. PbS.

Für die Formel $C_{10}H_5\overset{(SO_3)_2Pb}{\underset{O^{Pb}_{2}}{}}$

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 50,70%	1) Pb = 50,0 %
	2) Pb = 50,16%.

Basischer und neutraler α-Naphtoldisulfonsaurer Baryt:

$C_{10}H_5\overset{(SO_3)_2Ba}{\underset{O^{Ba}_{2}}{}}$ und $C_{10}H_5\overset{(SO_3)_2Ba}{OH}$.

Wird die Lösung der α-Naphtoldisulfonsäure in eine concentrirte Barythydratlösung eingetragen, so entsteht sogleich ein Niederschlag, welcher aus basischem α-naphtoldisulfonsauren Baryt besteht. Er wird schnell von der Flüssigkeit abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Der basische α-naphtoldisulfonsaure Baryt ist ein weisses Pulver, welches schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether ist, und in seiner Lösung prachtvolle Fluorescenz zeigt. Die Lösung erscheint im durchfallenden Licht braunroth, im reflectirten Licht grün.

Barytbestimmung.

1) 1,0960 Grm. Substanz gaben 0,7510 Grm. $BaSO_4$,
2) 0,2362 Grm. Substanz gaben 0,1612 Grm. $BaSO_4$,
3) 0,2773 Grm. Substanz gaben 0,1900 Grm. $BaSO_4$,
4) 0,1963 Grm. Substanz gaben 0,3423 Grm. $BaSO_4$.

Für die Formel $C_{10}H_5\begin{matrix}(SO_3)_2Ba\\ O^{\frac{Ba}{2}}\end{matrix}$

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 40,54%	1) Ba = 40,26%
	2) Ba = 40,10%
	3) Ba = 40,28%
	4) Ba = 40,52%.

Ist der basische α-naphtoldisulfonsaure Baryt von der Flüssigkeit abgesaugt, so wird in das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Baryt's Kohlensäure unter Erwärmung der Flüssigkeit eingeleitet und das gebildete Bariumcarbonat abfiltrirt; beim Eindampfen scheidet sich der neutrale α-naphtoldisulfonsaure Baryt ab, welcher von der Flüssigkeit abgesaugt wird.

Zur Reinigung des neutralen α-naphtoldisulfonsauren Baryt's wird er in Wasser gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt.

Der neutrale α-naphtoldisulfonsaure Baryt stellt ein schmutzig weisses Pulver dar. Er ist in Wasser leichter löslich als das basische Salz. In seinen Lösungen, besonders in den alkalischen, zeigt er dieselben Fluorescenzfarben, wie das basische Barytsalz.

Analysen.

Barytbestimmung.

1) 0,3310 Grm. Substanz gaben 0,1735 Grm. $BaSO_4$,
2) 0,6330 Grm. Substanz gaben 0,3350 Grm. $BaSO_4$.

Für die Formel $C_{10}H_5\begin{matrix}(SO_3)_2Ba\\ OH\end{matrix}$

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 31,17%	1) Ba = 30,80%
	2) Ba = 31,10%.

Schwefelbestimmung.

Der Schwefel ist durch Glühen des Salzes mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat im Porcellantiegel und Fällen der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung mittelst Bariumchlorid bestimmt worden.

0,6412 Grm. Substanz gaben 0,6773 Grm. $BaSO_4$.

Für die Formel $C_{10}H_5\overset{(SO_3)_2Ba}{OH}$

Berechnet:	Gefunden:
S = 14,59%	S = 14,52%.

Verbrennung.

Das Salz wurde mit Bleichromat gemischt verbrannt:

0,5660 Grm. Substanz gaben 0,570 Grm. CO_2
0,110 Grm. H_2O.

Für die Formel $C_{10}H_5\overset{(SO_3)_2Ba}{OH}$

Berechnet:	Gefunden:
C = 27,35%	C = 27,38%
H = 1,37%	H = 2,15%.

α-Naphtoldisulfonsaures Kalium $C_{10}H_5\overset{(SO_3K)_2}{OH}$.

In die, wie oben beschrieben, dargestellte Lösung der α-Naphtol-di- und tri-sulfonsäure wird Kalihydrat oder Kaliumcarbonat so lange eingetragen, bis die Flüssigkeit völlig neutral ist, bezüglich bis keine Entwickelung von Kohlensäure mehr entsteht. Die Flüssigkeit wird darauf soweit eingedampft, dass sich in der Hitze ein Niederschlag zu bilden anfängt. Beim Erkalten scheidet sich das schwerer lösliche α-naphtoldisulfonsaure Kalium aus. Es wird von der Lösung, welche noch α-naphtoldi- und trisulfonsaures Kalium enthält, abgesaugt und mit einigen Tropfen Wasser ausgewaschen. Das α-naphtoldisulfon-

saure Kalium stellt ein hell rothbraunes Pulver dar, löst sich leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol. Die Lösungen zeigen, namentlich wenn sie alkalisch sind, ähnliche Fluorescenzfarben, wie die Barytsalze.

Kaliumbestimmung.

Da das α-naphtoldisulfonsaure Kalium äusserst schwer verbrennbar ist, verfährt man bei den Kaliumbestimmungen der Art, dass das Salz mit rauchender Salpetersäure angefeuchtet, bis zum Verdampfen aller Salpetersäure erhitzt, erkalten gelassen, wieder mit rauchender Salpetersäure angefeuchtet wird u. s. w., bis keine Spur Kohle im Tiegel mehr zu sehen ist. Durch wiederholtes Hinzufügen von conc. Schwefelsäure und darauf folgendes Erhitzen wird das etwa gebildete Kaliumnitrat in Kaliumsulfat übergeführt.

1) 0,1745 Grm. Substanz gaben 0,0825 Grm. K_2SO_4,
2) 0,3215 Grm. Substanz gaben 0,1480 Grm. K_2SO_4.

Für die Formel $C_{10}H_5\begin{matrix}(SO_3K)_2\\OH\end{matrix}$

Berechnet:	Gefunden:
K = 20,53%	1) K = 21,19%
	2) K = 20,63%.

Das Silbersalz

der α-Naphtoldisulfonsäure kann nicht dargestellt werden: Versetzt man eine Lösung von α-naphtoldisulfonsaurem Kalium mit Silbernitrat, so tritt sofort eine Reduction unter Abscheiden von metallischem Silber ein.

α-Naphtoltrisulfonsaures Kalium $C_{10}H_4\begin{matrix}(SO_3K)_3\\OH.\end{matrix}$

Das bei der Darstellung des α-naphtoldisulfonsauren Kalium's beim Absaugen erhaltene Filtrat kann zur Gewinnung des α-naphtoltrisulfonsauren Kalium's benutzt werden. Um das noch in der Flüssigkeit befindliche α-naphtoldisulfonsaure Kalium völlig zu entfernen, dampft man die Lösung soweit ein, bis sich ein grösserer Niederschlag abgeschieden hat; man lässt dann erkalten und saugt den gebildeten Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von α-naphtoldi- und trisulfonsaurem Kalium besteht, ab; das Filtrat, welches nur noch α-naphtoltrisulfonsaures Kalium enthält, wird zur völligen Trockenheit verdampft. Das so erhaltene α-naphtoltrisulfonsaure Kalium ist dem disulfonsauren Salze sehr ähnlich; es ist, da es viel von dem die α-naphtolsulfonsauren Salze begleitenden Farbstoff enthält, viel dunkler als das α-naphtoldisulfonsaure Kalium. Seine übrigen Eigenschaften theilt es mit diesem.

Kaliumbestimmung.

Die Kaliumbestimmung ist analog, wie beim α-Naphtoldisulfonsauren Kalium beschrieben, ausgeführt worden.

1) 0,7932 Grm. Substanz gaben 0,4315 Grm. K_2SO_4,
2) 1,8210 Grm. Substanz gaben 0,9920 Grm. K_2SO_4.

Für die Formel $C_{10}H_4\begin{matrix}(SO_3K)_3\\OH\end{matrix}$

Berechnet:	Gefunden:
K = 23,49%	1) K = 24,38%
	2) K = 24,42%.

Die Darstellung des α-naphtoltrisulfonsauren Silber's kann nicht ausgeführt werden: Man erhält eine Abscheidung von metallischem Silber, analog dem zur Darstellung des α-naphtoldisulfonsauren Silber's angestellten Versuche.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-naphtoldisulfonsaures und α-naphtoltrisulfonsaures Kalium.

Durch die Untersuchungen von Ad. Claus[1]) und H. Oehler ist festgestellt, dass bei Einführung einer Sulfongruppe in das α-Naphtol diese auf dieselbe Seite des Naphtalinkernes, auf welcher sich die Naphtolhydroxylgruppe befindet, und zwar in die zweite α-Stellung tritt. Beim Sulfoniren des β-Naphtol's ist der Vorgang ein anderer: Nach Claus[2]) und Zimmermann tritt hier die Sulfongruppe an die andere Seite des Naphtalinkernes, also an die, an welcher die Hydroxylgruppe nicht gelagert ist.

Es war nun interessant, die Frage zu verfolgen, wo in der α-Naphtoldisulfonsäure die zweite, bezüglich in der α-Naphtoltrisulfonsäure die zweite und dritte Sulfongruppe hingetreten ist. Meine Absicht war, zur Entscheidung dieser Frage den nämlichen Weg innezuhalten, auf welchem die im hiesigen Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus von Oehler, Zimmermann und Fasolt angestellten Versuche ausgeführt sind. Diese Versuche über α-Naphtolmonosulfonsäure,[3]) β-Naphtolmonosulfon-

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 15, p. 313.
[2]) Ebendaselbst 14, p. 1477.
[3]) Ebendaselbst 15, p. 312.

säure [1]) und ,β-Naphtoldisulfonsäure [2]) haben bewiesen, dass zunächst an Stelle der Hydroxylgruppen der Sulfonreste Chloratome treten, also Sulfonchloride entstehen. Darauf treten, bei stärkerer Einwirkung von Phosphorpentachlorid die Sulfonchloridgruppen gänzlich aus und es treten an deren Stelle Chloratome; die sich bildenden Körper sind also gechlorte Naphtole. Schliesslich wird bei weiterer Steigerung der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auch die direkt am Kohlenstoff gelagerte Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt, wodurch gechlorte Naphtaline entstehen. Bei den ,β-Naphtolsulfonsäuren entsteht ausserdem unter gewissen Bedingungen eine Anzahl ätherificirter Körper, bei welchen die Aetherificirung an verschiedenen Stellen vor sich gegangen sein kann. Eine Aetherificirung ist zwischen zwei direkt am Kohlenstoffkern gelagerten Hydroxylgruppen möglich; ein zweiter Fall ist der, dass die Aetherificirung zwischen einer direkt am Kohlenstoffkern gelagerten Hydroxylgruppe und einer Hydroxylgruppe des Sulfonsäurerestes stattfinden kann; und drittens ist eine Aetherificirung zwischen einer direkt am Kohlenstoffkern gelagerten Hydroxylgruppe und einer Hydroxylgruppe der aus Phosphorpentachlorid gebildeten Phosphorsäure beobachtet worden. Da jedoch die α-Naphtolmonosulfonsäure keines dieser ätherificirten Produkte zu bilden im Stande ist, so hat wohl auch für die α-Naphtol-di- und tri-sulfonsäure die Bildung derartiger Aether keine Wahrscheinlichkeit. In der That ist auch bei allen bisher vorgenommenen Versuchen eine Aetherificirung nicht beobachtet worden.

Die Hauptprodukte, welche bei der Behandlung von α-naphtoldisulfonsaurem Kalium und α-naphtoltrisulfonsaurem Kalium mit Phosphorpentachlorid zu erwarten waren, sind demnach:

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 14, p. 1477.

[2]) H. Fasolt. Inaugural-Dissertation. Freiburg i. B. 1882, p. 12.

aus der Disulfonsäure:

$C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\SO_2Cl\\SO_2Cl\end{matrix}$ α-Naphtoldisulfonchlorid.

$C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\Cl\\Cl\end{matrix}$ Dichlor-α-Naphtol und

$C_{10}H_5\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}$ Trichlornaphtalin.

aus der Trisulfonsäure:

$C_{10}H_4\begin{matrix}OH\\SO_2Cl\\SO_2Cl\\SO_2Cl\end{matrix}$ α-Naphtoltrisulfonchlorid.

$C_{10}H_4\begin{matrix}OH\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}$ Trichlor-α-Naphtol und

$C_{10}H_4\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}$ Tetrachlornaphtalin.

Die Darstellung der Sulfonchloride ist leicht erreichbar, und zwar kann man dabei von dem Gemenge der beiden Säuren, bezüglich deren Kalisalze ausgehen, da sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, das Trisulfonchlorid leicht von dem Disulfonchlorid trennen lässt. Der Gang, welcher bei der Darstellung der beiden Sulfonchloride eingeschlagen wird, ist folgender:

Das Gemisch von α-naphtol-di- und tri-sulfonsaurem Kalium wird bei 100° C. getrocknet. — Höhere Temperaturen müssen wegen eintretender Zersetzung vermieden werden. Das völlig wasserfreie Gemenge wird mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid in einer Reib-

schale innig zusammengerieben und dieses Gemisch in einen Kolben gefüllt; beide Operationen müssen möglichst schnell ausgeführt werden, um der eintretenden Zersetzung des Phosphorpentachlorids, welche durch den immer in der Atmosphäre vorhandenen Wassergehalt verursacht wird, vorzubeugen. Nachdem der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden ist, wird er in einem Oelbade bis zu einer Temperatur von 150° C. erhitzt. Der Rückflusskühler bewirkt, dass das gebildete Phosphoroxychlorid zu dem Reaktionsprodukt zurückläuft und durch Auflösen des Phosphorpentachlorid's die Einwirkung dieses befördert. Während des Erhitzens entsteigen der Oeffnung des Kühlers fortwährend Dämpfe von Salzsäure, welche wohl dadurch entstehen, dass an der Stelle, wo sich das gasförmige Phosphoroxychlorid und die Atmosphäre im Kühler berühren, eine Zersetzung des Phosphoroxychlorid's durch den Wassergehalt der Atmosphäre herbeigeführt wird. Die Reaktion ist nach etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden beendet, nach welcher Zeit der Kolben aus dem Oelbade entfernt wird. Ist das Reaktionsprodukt erkaltet, so wird es mit Aether übergossen und Wasser in geringen Mengen zugegeben. Der Aether hat einerseits den Zweck, die Wärme, welche durch Einwirkung von Wasser auf das überschüssige Phosphorpentachlorid und das gebildete Phosphoroxychlorid entsteht, nicht über den Siedepunkt des Aethers kommen zu lassen, weil das Reaktionsprodukt in höherer Temperatur durch Wasser verändert werden könnte, anderseits, von den gebildeten anorganischen, in Wasser löslichen Bestandtheilen die organischen, welche sich in Aether lösen, zu trennen. Die Aetherdämpfe verdichten sich in dem dem Kolben wieder aufgesetzten Kühler und fliessen in den Kolben zurück. Lässt das Kochen des Aethers im Kolben nach, so ist alles Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in Phosphorsäure und Salzsäure übergeführt: Alsdann

müssen noch grössere Mengen Wasser hinzugefügt werden, um das gebildete Kaliumchlorid vollständig zu lösen. Ist nicht zuviel Aether angewendet, so befindet sich das entstandene α-Naphtoltrisulfonchlorid als ein gelber Niederschlag an der Scheidestelle zwischen Aether und Wasser im Wasser suspendirt, während das entstandene α-Naphtoldisulfonchlorid vollständig in Aether gelöst ist. Die wässerige Lösung wird sammt dem α-Naphtoltrisulfonchlorid mittelst Scheidetrichter von der ätherischen Lösung abgelassen, und das α-Naphtoltrisulfonchlorid abfiltrirt, etwas ausgewaschen und getrocknet. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit Wasser gut ausgeschüttelt, um jede Spur anorganischer Verbindungen zu beseitigen. Um das im Aether gelöste Wasser zu entfernen, wird die Lösung mit trockenem Chlorcalcium gut durchgeschüttelt oder auch einige Zeit über Chlorcalcium stehen gelassen und, nachdem sie dadurch völlig klar geworden, vom Chlorcalcium abfiltrirt. Nach dem Abdunsten des Aethers bleibt ein hell rothbraun gefärbter Syrup, aus welchem sich weder durch Krystallisation noch durch Sublimation ein analysirbares Produkt gewinnen lässt.

Um zu constatiren, ob sich ein Phosphorsäureäther gebildet hat, wurde eine Probe des Rückstandes nach geeigneter Zersetzung mit Salpetersäure und molybdänsaurem Ammoniak versetzt, wodurch jedoch keine Spur eines Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammoniak erhalten werden konnte.

Da das Disulfonchlorid nicht in fester Form zu erhalten war, so wurde von einer Analyse abgesehen. Um jedoch sicher nachzuweisen, dass es wirklich das Disulfonchlorid des α-Naphtol's sei, dass also weder die Sul-

fongruppen noch die Naphtolhydroxylgruppe durch Chlor ersetzt sind, wurde es wieder in die Säure übergeführt. Zu diesem Zwecke übergiesst man den Rückstand mit der zehnfachen Menge Wasser und kocht etwa eine halbe Stunde: Die wässrige Lösung wird mit Barythydrat im Ueberschuss behandelt, wobei sich die prächtige Fluorescenz der Lösung des basischen α-Naphtoldisulfonsauren Baryt's zeigt. Nach Entfernen des überschüssigen Barythydrat's fällt mittelst Alkohol α-naphtoldisulfonsaurer Baryt aus.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-naphtoldisulfonsaures Kalium und die des Wassers auf das aus diesen beiden Substanzen gebildete Reaktionsprodukt kann demnach nur nach folgenden beiden Gleichungen vor sich gegangen sein:

$$1)\ C_{10}H_5\begin{matrix}SO_2OK\\OH\end{matrix} + 2PCl_5 = C_{10}H_5\begin{matrix}SO_2Cl\\OH\end{matrix} + 2POCl_3 + 2KCl$$

$$1)\ C_{10}H_5\begin{matrix}SO_2Cl\\OH\end{matrix} + 2H_2O = C_{10}H_5\begin{matrix}SO_2OH\\OH\end{matrix} + 2HCl.$$

d. h. Beide Hydroxylgruppen der Sulfongruppen sind bei der ersten Reaktion abgespalten und durch Chlor ersetzt, und durch nachherige Einwirkung des Wassers auf das Disulfonchlorid wieder für Chlor eingeführt worden.

Auch die Versuche, das Diamid der Disulfonsäure darzustellen, führten zu keinem krystallisirenden Produkt, das sich zu analytischen Bestimmungen geeignet hätte. Um die beiden Chloratome durch Amidgruppen zu ersetzen, wurde in einen Theil der ätherischen Lösung trockenes Ammoniakgas geleitet: Es entstand neben einem weissen Niederschlag, welcher Ammoniumchlorid

ist, eine braune teigige harzige Masse. Diese in einen zur Analyse geeigneten Zustand zu bringen, und sie vom Ammoniumchlorid zu befreien, konnte nicht erreicht werden.

α-Naphtoltrisulfonchlorid.

Die Versuche mit dem α-Naphtoltrisulfonchlorid führten zu einem besseren Resultat, als die mit dem α-Naphtoldisulfonchlorid.

Das α-Naphtoltrisulfonchlorid wird, wie oben beschrieben, als gelber Niederschlag im Wasser schwimmend, neben dem im Aether gelösten α-Naphtoldisulfonchlorid, erhalten. Das α-Naphtoltrisulfonchlorid wird, nachdem es getrocknet ist, in Chloroform gelöst; die etwa vorhandenen Verunreinigungen, welche sich nicht lösen, werden abfiltrirt und das Chloroform bis auf einen kleinen Theil überdestillirt. Beim Erkalten scheidet sich im Rückstand das α-Naphtoltrisulfonchlorid aus, welches von der Mutterlauge abfiltrirt wird. Dieser Prozess wird solange wiederholt, bis sich das α-Naphtoltrisulfonchlorid in feinen weissen Blättchen ausscheidet.

Das α-Naphtoltrisulfonchlorid bildet kleine glänzende Blättchen von weisser Farbe. Es ist löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, schwerer löslich in Aether und ist fast unlöslich in Alkohol: Es schmilzt erst nach eingetretener Zersetzung.

Analysen.

Chlorbestimmungen.

Das Chlor wurde durch Glühen der Substanz mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat im Porcellantiegel und

Fällen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mittelst Silbernitrat bestimmt.

1) 0,3215 Grm. Substanz gaben 0,3215 Grm. AgCl,
2) 0,3317 Grm. Substanz gaben 0,3315 Grm. AgCl,
3) 0,3670 Grm. Substanz gaben 0,3625 Grm. AgCl.

Für die Formel $C_{10}H_4\overset{(SO_2Cl)_3}{OH}$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 24,24%	1) Cl = 24,73%
	2) Cl = 24,72%
	3) Cl = 24,44%.

Schwefelbestimmungen.

Die Schwefelbestimmungen wurden ebenfalls durch Schmelzen mit Soda und Salpeter im Tiegel, und Fällen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze mit Chlorbarium ausgeführt.

1) 0,3778 Grm. Substanz gaben 0,5830 Grm. $BaSO_4$,
2) 0,3208 Grm. Substanz gaben 0,5007 Grm. $BaSO_4$,
3) 0,6227 Grm. Substanz gaben 0,9559 Grm. $BaSO_4$.

Für die Formel $C_{10}H_4\overset{(SO_2Cl)_3}{OH}$

Berechnet:	Gefunden:
S = 21,84%	1) S = 21,21%
	2) S = 21,45%
	3) S = 21,13%.

Verbrennungen.

Die Substanz wurde mit Bleichromat gemischt und bei vorgelegter Silberspirale verbrannt.

1) 0,3739 Grm. Substanz gaben 0,3626 Grm. CO_2
0,0369 Grm. H_2O,
2) 0,3612 Grm. Substanz gaben 0,3615 Grm. CO_2
0,0377 Grm. H_2O,
3) 0,4126 Grm. Substanz gaben 0,4127 Grm. CO_2
0,0446 Grm. H_2O.

Für die Formel $C_{10}H_4\begin{matrix}(SO_2Cl)_3\\OH\end{matrix}$

Berechnet:	Gefunden:
C = 27,30%	1) C = 26,45%
H = 1,14%	H = 1,09%
	2) C = 27,29%
	H = 1,15%
	3) C = 27,27%
	H = 1,20%.

Die Versuche, nicht nur die Hydroxylgruppen der Sulfonreste, sondern die ganzen Sulfonreste und die Naphtolhydroxylgruppe durch Chlor zu ersetzen, boten wegen der dabei anzuwendenden höheren Temperaturen, und der in Folge dessen wachsenden Menge an den die α-Naphtolderivate begleitenden Schmieren mancherlei Schwierigkeiten.

Es wurde zuerst versucht, um höhere Temperaturen zu umgehen, bei 150° C. in einem mit aufrecht stehendem Kühler versehenen Kolben durch Behandeln von α-naphtol-di- und tri-sulfonsaurem Kalium mit grösseren Mengen Phosphorpentachlorid die weitergehende Einwirkung herbeizuführen. Es bilden sich aber, gerade wie bei der Einwirkung von zwei Theilen Phosphorpentachlorid, nur die Sulfonchloride. Das Gemenge musste daher einer höheren Temperatur ausgesetzt werden. Bei Steigern der Temperatur auf 225—230° C. stellt sich jedoch der Uebelstand ein, dass überschüssiges Phosphorpentachlorid in den Kühler sublimirt und dadurch der Reaktion entzogen wird: Auch bei diesem Versuch wurden nur die Sulfonchloride erhalten.

Zur Erreichung des gewünschten Resultates muss daher das Gemisch in Röhren eingeschlossen werden. Wird dazu von den Kalisalzen selbst ausgegangen, so bilden sich nebenbei viele Schmieren, von welchen das eigentliche gewünschte Endprodukt schwer zu trennen ist.

Es scheint daher der Versuch, die in erster Reaktion erhaltenen Sulfonchloride, jedes für sich, mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in geschlossenen Röhren zu erhitzen, mehr Möglichkeit auf Erlangung besserer Resultate zu bieten. Die Röhren, in denen die Gemische von Phosphorpentachlorid und α-Naphtoldisulfonchlorid eingeschlossen waren, explodirten jedoch schon bei Temperaturen zwischen 80 und 100° C. Anders verhält es sich, wenn α-Naphtoltrisulfonchlorid mit vier Molekülen Phosphorpentachlorid zur Darstellung von Naphtalintetrachlorid in Röhren eingeschlossen wird: Beim Erhitzen der Röhren auf 220° C. stellt sich keine Reaktion ein; erst oberhalb dieser Temperatur beginnt die Einwirkung des Phosphorpentachlorid's auf das α-Naphtoltrisulfonchlorid. Das zweckmässigste daher ist es, die Röhren etwa 2 Stunden auf eine Temperatur von 240 —250° C. zu erhitzen. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser übergossen, worin sich die anorganischen Bestandtheile lösen, während sich das organische Produkt als eine amorphe plastische Masse abscheidet. Dieses, welches wahrscheinlich Naphtalintetrachlorid ist, wurde aus Chloroform umkrystallisirt. Beim Verdunsten des Chloroform's schied es sich wieder amorph ab. Der Schmelzpunkt wurde bei 210° gefunden.

Eine noch tiefere Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Naphtoltrisulfonchlorid wird erhalten, wenn Phosphorpentachlorid im Ueberschuss angewendet wird. Erhitzt man die Röhren mehrere Stunden auf 240—250° C., so zeigen sich nach dem Abkühlen derselben in ihnen zwischen dem Phosphorpentachlorid gelbe Nadeln.

Das Reaktionsprodukt wird mit wenig Aether und grösseren Mengen Wasser behandelt: Dabei lösen sich die Nadeln nur theilweise in Aether und die Substanz schwimmt in Form von Krystalltheilchen, wie ein gelber Niederschlag aussehend, im Wasser. Wird die Substanz

getrocknet und aus Chloroform umkrystallisirt, so erhält man eine Abscheidung von Schwefel, welcher im Rückstand bleibt und abfiltrirt wird. Beim Abdunsten des Chloroforms scheiden sich die Nadeln wieder von hellgelber Farbe aus, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform erhält man sie jedoch ganz weiss.

Aus dem im Aether gelösten Produkt konnte wegen der anhaftenden Schmieren Nichts krystallisirt erhalten werden.

Die erhaltenen weissen Nadeln sind Naphtalinperchlorid, wie aus den Analysen und aus dem bei der Oxydation entstehenden Produkt, welches Tetrachlorphtalsäure ist, hervorgeht.

Die tiefgehende Einwirkung, welche das α-Naphtoltrisulfonchlorid durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid im Ueberschuss erfährt, erklärt sich wie folgt: Zuerst werden die drei Sulfonchloridgruppen durch Chlor ersetzt, wodurch das Zwischenprodukt α-Naphtoltrichlorid entsteht; darauf tritt an Stelle der Naphtolhydroxylgruppe ein Chloratom ein und es entsteht Naphtalintetrachlorid: Beim Austreten der drei Sulfonchloridgruppen wirkt auf diese das überschüssige Phosphorpentachlorid und es entsteht aus der Sulfonchloridgruppe Chlorschwefel, welcher sich offenbar bei diesem Prozess bilden muss, da eine Abscheidung von Schwefel stattgefunden hat. Dieser Theil des ganzen Prozesses wird demnach nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein:

$$C_{10}H_4\begin{matrix}(SO_2Cl)_3\\OH\end{matrix} + 7PCl_5 = C_{10}H_4Cl_4 + 3SCl_4 + 7POCl_3 + HCl.$$

Dieser Chlorschwefel ist dann das Reagens, das die Perchlorirung bedingt, insofern als sich der Chlorschwefel nach der Gleichung:

$$2SCl_4 = S_2Cl_2 + 6Cl$$

in Schwefelchlorür und freies Chlor zerlegt, und letzteres auf das gebildete Naphtalintetrachlorid einwirkt, wodurch

die Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt werden, indem auf 3 Moleküle Naphtalintetrachlorid 8 Moleküle Chlorschwefel einwirken nach der Gleichung:

$$3C_{10}H_4Cl_4 + 8SCl_4 = 3C_{10}Cl_8 + S_2Cl_2 + 12HCl.$$

Durch die nachfolgende Einwirkung von Wasser wird das Schwefelchlorür in Schwefel, schweflige Säure und Salzsäure zerlegt.

Das erhaltene Perchlornaphtalin hat dieselben Eigenschaften, wie das durch Chlorirung des Naphtalin's erhaltene Produkt: In ganz reinem Zustande bildet es weisse Nadeln, welche bei 135° C. schmelzen, und ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig.

Analysen des Perchlornaphtalins.

Chlorbestimmungen.

Die Substanz wurde in der gewöhnlichen Weise mit Kalk geglüht und die salpetersaure Lösung mit Silbernitrat gefällt.

1) 0,3219 Grm. Substanz gaben 0,9039 Grm. AgCl,
2) 0,2789 Grm. Substanz gaben 0,7840 Grm. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 70,29%	1) Cl = 69,46%
	2) Cl = 69,59%.

Verbrennung.

Die Verbrennung wurde mit chromsauren Blei bei vorgelegter Silberspirale ausgeführt.

0,3577 Grm. Substanz gaben 0,3888 Grm. CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 29,70%	C = 29,67%.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt worden.

Am Schlusse meiner Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

R. Schultze.

Berlin, im April 1883.